

**JP10135481**

Publication Title:

DEVICE CONSISTING OF THIN FILM TRANSISTOR

Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve the property of an n-channel organic semiconductor material to be used for a TFT that an n-type organic semiconductor compound has a single linear array of an nonsaturated ring and a LUMO energy level has a specific value besides showing a field-effect quantum mobility.

**SOLUTION:** A device using a TFT consisting of an n-type organic semiconductor material consists of a thin film transistor with a gate 14, a source 10, a drain 12 and an n-type organic semiconductor compound. This n-type organic semiconductor compound has a single linear array of an unsaturated ring to be selected from a carbon ring and a heterocycle and has a lowest unoccupied molecular orbit(LUMO) energy level of about 3.5 to about 4.6eV in reference to a vacuum energy level. This compound shows an electric field effect electron mobility above  $2 \times 10^{-4}$  CM<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> S<sup>-1</sup>. Further, the n-type organic semiconductor compound is selected from NTCDA, NTCDI and TCNNQD.

-----  
Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-135481

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月22日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
H 0 1 L 29/786  
51/00

識別記号

F I  
H 0 1 L 29/78 6 1 8 B  
29/28  
29/78 6 1 6 V

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-281661

(22) 出願日 平成9年(1997)10月15日

(31) 優先権主張番号 08/729304

(32) 優先日 1996年10月15日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 596077259

ルーセント テクノロジーズ インコーポ  
レイテッド

Lucent Technologies  
Inc.

アメリカ合衆国 07974 ニュージャージ  
ー、マレーヒル、マウンテン アベニュー  
600-700

(72) 発明者 アナンス ドダバラバー

アメリカ合衆国、07946 ニュージャージ  
ー、ミリントン、ヒルトップ ロード 62

(74) 代理人 弁理士 三俣 弘文

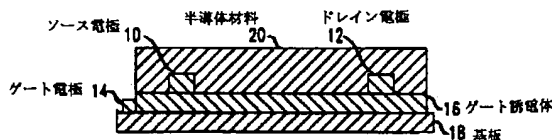
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜トランジスタからなるデバイス

(57) 【要約】

【課題】 TFTに用いる nチャネル有機半導体材料の特性(特に、移動度)を改善する。

【解決手段】 薄膜トランジスタを有するデバイスに関する。このトランジスタは、ゲート、ソース、ドレイン、及び n 形有機半導体化合物からなる。この n 形有機半導体化合物は、炭素環と複素環から選択される非飽和環の単一のリニアアレーを有し、真空エネルギーレベルを基準として、約 3.5~4.6 eV の最低非占有分子軌道エネルギーレベルを有する。この化合物は、 $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  以上の電界効果電子移動度を示す。このデバイスは、pチャネル有機 TFT を有することができる。n 形有機半導体化合物は、NTCDA、NTCDI、TCNNQD から選択される。



## 【特許請求の範囲】

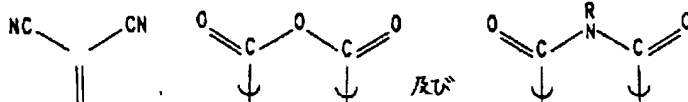
【請求項1】 ゲートと、ソースと、ドレインと、及びn型有機半導体化合物とを有する薄膜トランジスタからなるデバイスであって、

このn型有機半導体化合物は、炭素環及び複素環から選択された非飽和環の単一リニアアレーを有し、LUMOエネルギーレベルが真空エネルギーレベルを基準として約3.5～約4.6 eVであり、かつ、 $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 以上の電界効果電子移動度を示すことを特徴とする薄膜トランジスタからなるデバイス。

【請求項2】 前記単一リニアアレーは、5因環、6因環、及びこれらの組み合わせから選択される環から構成されることを特徴とする請求項1記載のデバイス。

【請求項3】 前記LUMOエネルギーレベルは、真空エネルギーレベルを基準として約4.0～約4.6 eVであることを特徴とする請求項1記載のデバイス。

【請求項4】 前記単一リニアアレーは、ナフタレン及びナフトキノイドから選択される構造をベースにすることを特徴とする請求項1記載のデバイス。



(Rは、有機電子非供与基及びHから選択される。)から選択される少なくとも1つの置換基が付いていることを特徴とする請求項1記載のデバイス。

【請求項7】 前記単一リニアアレーは、少なくとも1つの無機物質に結合していることを特徴とする請求項1記載のデバイス。

【請求項8】 前記単一リニアアレーは、少なくとも1つのさらなるポリマー物質に結合していることを特徴とする請求項1記載のデバイス。

【請求項9】 前記トランジスタは、非飽和の炭素環又は複素環の単一リニアアレーを有する化合物と少なくとも1つの無機化合物との混合体からなることを特徴とする請求項1記載のデバイス。

【請求項10】 前記トランジスタは、非飽和の炭素環又は複素環の単一リニアアレーを有する化合物と少なくとも1つのさらなる有機化合物又はポリマー化合物との混合体からなることを特徴とする請求項1記載のデバイス。

【請求項11】 前記トランジスタは、非飽和の炭素環又は複素環の単一リニアアレーを有し、LUMOエネルギーレベルが真空エネルギーレベルを基準として約3.5～約4.6 eVであり、かつ、 $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 以上の電界効果電子移動度を示すような第2の化合物からさらなることを特徴とする請求項1記載のデバイス。

【請求項12】 前記化合物は、蒸着後に化学的処理をされることを特徴とする請求項1記載のデバイス。

【請求項5】 前記化合物は、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボキシルジアンヒドライド (NTCDA:naphthalene tetracarboxylic dianhydride)、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボキシルジイミド (NTCDI:naphthalene tetracarboxylic diimide)、11,11,12,12-テトラシアノナフト-2,6-キノジメタン (TCNNQD:tetracyanonaphtho-2,6-quinodimethane) から選択される化合物であることを特徴とする請求項1記載のデバイス。

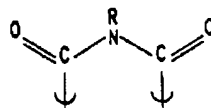
【請求項6】 前記単一リニアアレーは、サイクリックアンヒドライド、サイクリックイミド、シアノ、オクソ、ハロゲン、ニトロ、カルボニル、

【化1】



(R'は、有機電子非供与基及びハロゲンから選択される。)、

【化2】



【請求項13】 前記蒸着後の化学的処理は、ドーパントの除去からなることを特徴とする請求項12記載のデバイス。

【請求項14】 ゲートと、ソースと、ドレインと、及びp型有機半導体化合物とを有するpチャネル有機薄膜トランジスタからさらなることを特徴とする請求項1記載のデバイス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機薄膜トランジスタ (TFT) を有するデバイスに関する。

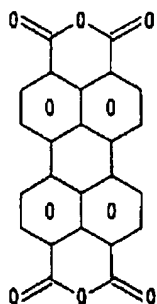
【0002】

【従来の技術】 有機薄膜トランジスタ (TFT) は、可塑性の回路の重要な構成要素になると期待されている。特に、製造の容易性、機械的な可とう性、高温をさけることが重要な、携帯型コンピュータ、ページャ、トランザクションカードや識別タグのメモリ素子において、ディスプレイを駆動させることに用いられている。TFT用の有機半導体材料は幾つかのお互い相関する特性を有することが好ましい。トランジスタに用いられる有機半導体材料は、他の元素とともに炭素を含有し、かつ、室温 (20℃) で少なくとも約  $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  の電荷移動度を示す材料である。トランジスタ用の有機半導体材料の有用性は、例えば、最高占有分子軌道 (HOMO) エネルギーレベルと最低占有分子軌道 (LUMO) エネルギーレベル、電界効果移動度 ( $\mu_{FE}$ )、及び材料を含むデバイスのオン/オフ電流比等の幾つかのパラメ

ータにより判断することができる。これらのパラメータは、文献、Lowry et al., Mechanism and Theory in Organic Chemistry, Harper & Row Publishers, 553(1976)、Garnier et al., Synthetic Metals, 45, (1991)163-171、及びDodabalapur et al., Science, 269, 1560(1995)等に記載されている。

【0003】最近になって、比較的高い移動度の有機TFT材料が合成されている。これらの材料は主に、 $0.01 \sim 0.6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の移動度を有するp型半導体である。この材料の例としては、フタロシアニン酸銅(copper phthalocyanine)、 $\alpha$ -セキシチオフェン(sexithiophene)、ペンタセン(pentacene)がある。文献、Katz et al., Chemistry of Materials, Vol.7, No. 12, 2235(1995)、Lin et al., Device Research Conference, Vol. 175(1996)を見るとよい。同様に高い移動度を有するN型有機半導体材料は得るのがさらに難しい。電子のキャリアの1つのグループとしては、ペリレンテトラカルボキシリックジアンヒドライド(perylene tetracarboxylic dianhydride: PTCDA)及びそのジイミド誘導体に基づいた染料である。文献、Dodabalapur et al., Science, 269, 1560(1995)を参照するとよい。PTCDAの構造は、

【化3】



である。このPTCDAはTFTにおいて $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ のオーダーの移動度を示す。PTCDAの置換された及び非置換のイミド誘導体は、若干、より低い移動度を示す。これは主にイミドの期待されるほどの低い電子親和性からである。 $10^{-2} \sim 0.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の範囲のNチャンネル移動度(電界効果電子移動度)は $C_{60}$ によって達成されているがこの化合物は酸素や湿気により不安定になる。

【0004】適当なnチャンネル有機半導体材料がないことは、nチャンネル及びpチャンネルTFTを組み合わすことが必要な相補形回路等のデバイスに影響を与える。そしてこの適当なnチャンネル有機半導体材料がないことは、nチャンネルアモルファスシリコンTFT技術とともに有機pチャンネルTFT材料を含むハイブリッド相補形回路の開発へと導いた。文献、A. Dodabalapur et al., Appl. Phys. Lett., 68, 2264(1996)を見るとよい。このようなハイブリッド回路は良い性能を示すが、有機p

チャンネルTFT及び有機nチャンネルTFTを有する相補形回路は、製造を容易にし、プロセス効率を改善する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】このように、改善した特性(特に、移動度)を示すTFTのためのnチャンネル有機半導体材料の必要性があり、本発明はこのような材料を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、薄膜トランジスタを有するデバイスに関する。このトランジスタは、ゲート、ソース、ドレイン、及びn形有機半導体化合物からなる。このn形有機半導体化合物は、炭素環と複素環から選択される非飽和環の単一のリニアアレーを有し、真空エネルギーレベルを基準として、約3.5～4.6 eVの最低非占有分子軌道(LUMO)エネルギーレベルを有する。この化合物は、 $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 以上の電界効果電子移動度(field effect electron mobility)を示す。このデバイスは、pチャンネル有機TFTを有することができる。n形有機半導体化合物は、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボキシリックジアンヒドライド(NTCDA:naphthalene tetracarboxylic dianhydride)、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボキシリックジイミド(NTCDI:naphthalene tetracarboxylic diimide)、11,11,12,12-テトラシアノナフト-2,6-キノジメタン(TCNNQD:tetracyanonaphtho-2,6-quinodimethane)から選択される。

【0007】

【発明の実施の形態】TFTはよく知られている。TFTの一般的な態様を図1に示した。このTFTは、ソース電極10、ドレイン電極12、ゲート電極14、ゲート誘電体16、基板18、半導体材料20を有する。TFTが蓄積モードにおいて動作するとき、ソース10から出た電荷は移動度があり、ソース-ドレインチャンネル電流を伝導する。図1の構成では、電荷は、チャンネルを形成するためにソース10から水平方向に注入すればよい。ゲート場なしではチャンネルはピンチオフされ、そして理想的にはソースドレインの伝導がなくなる。オフ電流は、チャンネルがピンチオフされたときのソース10とドレイン12の間を流れる電流として定義され、蓄積モードのTFTではこのことは0以下のゲート-ソース電圧に対して起こる。オン電流は、チャンネルが伝導しているときのソース10とドレイン12の間を流れる電流として定義される。nチャンネル蓄積モードのTFTでは、このことは正のゲート-ソース電圧に対して起こる。約200 nmの厚さのゲート誘電体16では、TFTがオンであるのに必要なゲート-ソース電圧は、通常10Vより大きい。オンとオフの間のスイッチングは、ゲート誘電体16をまたがって半導体-誘電体境界面へのゲート電極14から電場を課して除去して、有効にキャパシタをチャージすることにより達成される。

【0008】図2のインバータのような相補形回路の構成もよく知られている。相補形回路では通常、遅いほうのチャンネルのTFTが負荷30として用いられ、高速のチャンネルのTFTが駆動素子（ドライバ）32として用いられる。このような相補形回路は、電源34、入力36、及び出力38を有する。

【0009】有機TFTを有する素子としては、LCDディスプレイ、RF識別タグ、いわゆるスマートカード、電子切符や他の電子製品識別タグ等がある。

【0010】本発明は、n形有機半導体材料からなるTFTを用いるデバイスに関し、特に、ゲート、ソース、ドレイン、及びn形有機半導体化合物を有する薄膜トランジスタからなるデバイスに関する。このn形有機半導体化合物は炭素環及び複素環から選択される不飽和環の単一のリニアアレーを有し、真空エネルギーレベルを基準として約3.5～約4.6 eVの最低非占有分子軌道（LUMO）エネルギーレベルを有する。この化合物は、 $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 以上の電界効果電子移動度を示す。LUMOは真空エネルギーレベルを基準として約4.0～約4.6 eVにするとよい。

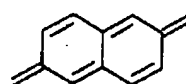
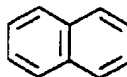
【0011】LUMOエネルギーレベル及び減少電位は、物質の特性をほぼ示すことは知られている。LUMOエネルギーレベル値は、真空エネルギーレベルを基準として測定され、減少電位値は標準電極に対して溶液において測定される。これら両方のパラメータに対する許容範囲は本発明に従えば、約1.1 eVである。従って、いずれの特性も本発明のデバイスの化合物を定めるのに用いることができる。また、標準電極によって減少電位を定めるといことは、減少電位は電極電位と比較して測定されるということである。一般的な標準カロメル電極は、4.2 eVである。この4.2 eVカロメル電極の場合、約3.5～約4.6 eVのLUMOエネルギーレベルに等しい減少電位は、標準カロメル電極に対して約-0.7～約+0.4 eVである。知られている

ように、LUMOエネルギーレベルは通常、発光スペクトル（例えば、X線、紫外線）を解析することにより測定され、減少電位は通常、電気化学的電位走査により測定される。

【0012】炭素環または複素環の単一リニアアレーを有する化合物は、少なくとも2つの環の $\pi$ 共有構造を基構造（コア構造）として有し、各環は基構造の2以下の他の環がついているような化合物である。環の単一リニアアレーは、様々な非環状の置換基により置換されていてもよい。アレーの置換基は、基構造に付いた炭素環又は複素環であってもよく、これらの環は、共役の度合いを単に増加させるのではなく、該化合物の電子エネルギーレベル又はプロセスパラメータを変えるように主に機能するときに、置換基と定める。後述するサイクリックアンヒドライド、及びNTCDAとNTCDIのイミドグループはこの定義に従うと置換基である。単一リニアアレーを有する化合物は、1以上の基構造を持たない。上に分子構造を記したPTCDAは炭素環又は複素環の単一リニアアレーを有する化合物ではない。これは、PTCDAの基構造の環は、3以上の他の環に付いているからである。また、PTCDAは、各々が2つの環を有する2つの別々のリニアアレーを持つものとして考えられる。

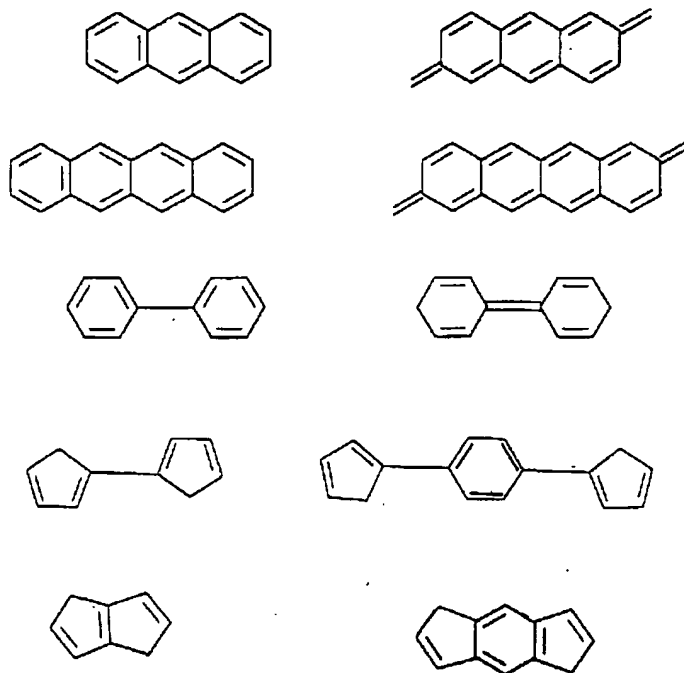
【0013】基環の炭素環又は複素環は、5又は6因環である。単一リニアアレーは以下のような構造を持つナフタレン又はナフトキノイド(naphthoquinoid)をベースにする。

【化4】



本発明の化合物のアレーは以下のような構造をベースにしてもよい。

【化5】



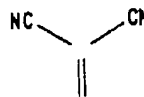
これらの骨組み構造は炭素原子のみによって表しているが、これらの構造の特定の位置には他の原子により占有されていることもある。

【0014】本発明はいかなる理論にも限定されないが、非飽和炭素環又は複素環の単一リニアアレーは、良い電子移動度を表す望ましい $\pi^*$ 軌道重なりを与えると考えられる。これらの軌道は例えば、文献、Lowry et al., Mechanism and Theory in Organic Chemistry, Harper & Row Publishers, 28-31, 559-566(1976)、において定義され、議論されている。この軌道の重なりに関連して、LUMOエネルギーレベルの許容範囲が以下の2つの両方を防ぐように現れる。即ち、(a) n形有機半導体化合物における多すぎる電子トラップの生成であって、このようなトラップは電子がLUMOレベルまで達することを防ぐこと、及び(b) n形有機半導体化合物における電子親和度の増加であって、半導体材料は多くドーパされ、伝導性金属の特性になり始める(このことは低すぎるLUMOエネルギーレベル値において起こる)。この軌道重なりと選択したLUMOエネルギーレベルの組み合わせは、本発明のデバイスのn形有機半導体化合物の移動度を良くするものと考えられている。

【0015】所望のLUMOエネルギーレベル値は、1以上の置換基を特定の基環と組み合わせることによって得られる。このLUMOエネルギーレベル値は、 $\pi^*$ 軌道の重なりによって作られる電子移動度に大きく影響させずに得ることができる。この置換基は、 $\pi$ 電子引っ込め(withdrawing)又は共鳴引っ込めグループとして特徴づけることができる。このようなグループは、例えば文献、Lowry et al., Mechanism and Theory in Organic Chemistry, Harper & Row Publishers, 62-71(1976)、

において定義され、議論されている。この議論によって、これらの置換基を用いることによってどのように所望のLUMOエネルギーレベル値を達成できるかが明らかになっている。特に、置換基は、LUMOへの電子注入から起こるように、コア構造の負の電荷を安定化させ、従って、LUMOの振動の安定化、エネルギー低値化をさせるものと考えることができる。この現象は、文献、Ferraro et al., Introduction to Synthetic Electrical Conductors, Academic Press, Inc., 22(1987)、にて示されている。優れた置換基としては、サイクリックアンヒドライド、サイクリックイミド、及び

【化6】



を用いることができる。他の置換基としては、シアノ、オクソ、ハロゲン、ニトロ及びカルボニルのグループ、及び以下の2つの置換基がある。

【化7】



ここで、R'は、有機電子非供与基又はハロゲンである(この最後のグループのようなグループは例えば、文献、MRS Symp. Proceedings, 413, 13(1996)、にて議論されている。)

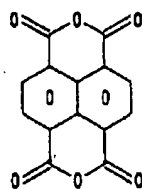
【0016】以下の置換基も優れていることがわかった。

## 【化8】

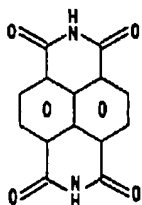


ここで、Rは、有機電子非供与基、又はHである。

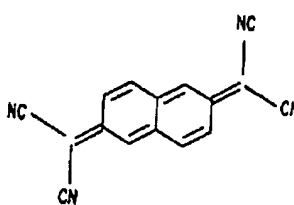
【0017】非飽和炭素環又は複素環の単一リニアアレーを有するn形有機半導体化合物は、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボキシルジアンヒドライド (NTCDA:naphthalene tetracarboxylic dianhydride)、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボキシルジイミド (NTCDI:naphthalene tetracarboxylic diimide)。



NTCDA



NTCDI



TCNNQD

これらの材料のLUMOエネルギー値はそれぞれ、3.8~3.9 eV、3.5~3.8 eV、4.3~4.4 eVである。これらの値は、上述の方法により測定された。

【0018】下に示す例のように、異なる基板温度で蒸着されたnチャネル有機TFTにおいて異なる移動度が測定された。本発明はいかなる理論によっても限定されないが、異なる基板温度における異なる移動度は、より高温における形態の変化が原因の1つと考えられる。代わりに、TFTにおける誘電体と半導体の間の境界面の結合が基板温度が高いと強くなること、微量の不純物が高温において選択的に半導体から溶け出したことが原因として考えられる。

【0019】本発明のデバイスのn形有機半導体化合物においては、単一リニアアレーは1以上の無機物質と結合していてもよく、また、さらなるポリマー物質と結合していてもよい。加えて、トランジスタは、1以上の別々の有機化合物と、単一リニアアレーを有する化合物との混合物、又は1以上の別々の有機化合物又はポリマーと、単一リニアアレーを有する化合物との混合物からなってもよい。さらに、トランジスタは、非飽和炭素環又は複素環の単一リニアアレーを有する2以上の異なるn形有機半導体化合物の混合物であって、これら化合物は、LUMOエネルギーレベルが真空エネルギーレベルを基準として約3.5~4.6 eVであり、 $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 以上の電界効果電子移動度を示す混合物からなってもよい。

【0020】単一リニアアレーを有する化合物は、TFTの基板（例えば、二酸化ケイ素、ポリイミド（前もってイミド化されたポリイミドを含む）、又はAl、Ta等の金属の酸化物）に真空蒸着によって適用される。こ

aphthalene tetracarboxylic diimide)、11,11,12,12-テトラシアノナフト-2,6-キノジメタン (TCNNQD:tetracyanonaphtho-2,6-quinodimethane) から選択される。これらの構造を下に示す。

## 【化9】

のような真空蒸着は、 $10^{-7} \sim 10^{-5}$  torrの範囲の基体圧力でターボポンプ又は拡散ポンプされた真空システムによって行うことができる。n形有機半導体化合物を基板に適用することができるポリマーで混合すること等の液相蒸着法によって、又はn形有機半導体化合物を半導体化合物を蒸着できる溶液の中で混合することによって、化合物を用いるのがよい。この化合物は、スタンピング、プリンティング、エッチング又はリソグラフィー等の液相蒸着方法によって適用又はパターン化することができる。

【0021】加えて、非飽和炭素環又は複素環の単一リニアアレーを有するn形有機半導体化合物をトランジスタにおける使用の前に蒸着後に化学的処理してもよい。このような処理は例えば、化合物の付随的な導電率を変えるためや、大気中における安定性を改善するために行う。n形有機半導体化合物における望まないドーパントは例えば、酸化剤で処理して望まない自由電荷を補償することによって、除去できる。この酸化剤としてヨウ素素を利用できる。本発明のデバイスの化合物に存在する望まないドーパントは、例えば、デバイスを室温で数秒間気体ヨウ素にさらすことによって、ヨウ素で除去できる。余分のヨウ素は、例えば、露出したデバイスを真空チャンバー内に置いて、数分間から数時間の間、約 $10^{-2}$  torrまで圧力を下げることで除去することができる。

【0022】単一リニアアレーからなるn形化合物に加えて、本発明のデバイスは、pチャネル有機薄膜トランジスタからさらになることができる。即ち、本発明は、相補形回路からなるデバイスを意図している。このような相補形回路のp形有機半導体化合物の電界効果移動度がn形有機半導体化合物のものに比べて匹敵又はより良

いことは好ましい。適切なp形有機半導体化合物の例としては、銅フタロシアニン、 $\alpha$ -セクシオフェン、ペンタセン、及びポリチオフェンがある。

【0023】また、本発明のデバイスのn形有機半導体化合物は、Dodabalapur et al.の米国特許出願08/441142号に記されているような二層有機TFTにおける1つの層として用いることができる。このようなデバイスは、1つがn形で1つがp形である2つの活性な半導体材料を有する。ゲートバイアスの符号と大きさに従って、このようなデバイスは、nチャネル又はpチャネルのいずれかのTFTとして機能できる。文献、Dodabalapur et al., Science, 269, 1560(1995)を見るとよい。

【0024】

【実施例】以下に実験の例を示す。

【0025】NTCDA、NTCDI、TCNNQDをそれぞれ、Aldrich社、ICN社、TCI Chemical Co.社から購入した。それぞれを $10^{-4}$  torr以下の圧力で真空昇華して精製した。各物質からのTFTは、n形ケイ素上に熱的に成長した酸化ケイ素の300 nmの絶縁層を用いて製造し、これは、ゲート電極として機能する。金のソース及びドレインの接点は、チャネル幅Wが250  $\mu$ m、チャネル長Lが4、12、25  $\mu$ mであるようにフォトリソグラフィにより定められた。有機半導体材料はベース圧力が $3 \times 10^{-6}$  torr以下で基板上にそれぞれ真空蒸着され、約500オングストロームの厚さの薄膜を形成した。TFTの電気的特性はHewlett-Packard社4145b半導体パラメータアナライザを用いて真空中で測定した。

【0026】NTCDA TFT

図3には、基板温度55°Cで蒸着され、チャネル長12  $\mu$ mを有するNTCDAから製造されたTFTの電気的特性を示す。曲線は、低いドレイン-ソース電圧において線形で、高いドレイン-ソース電圧において飽和状態となっている。NTCDA TFTにおいてn形伝導が存在していることが示してある。これは正のゲートバイアスが正のドレイン電圧下で、増加しているソース-ドレイン電流( $I_{DS}$ )を達成するために必要であるからである。電界効果移動度( $\mu_{FE}$ )は、数式、 $I_{DS} = (W C_i / 2 L) \mu_{FE} (V_G - V_0)^2$ を用いて飽和段階にて計算できる。ここで、L及びWはそれぞれチャネルの長さ及び幅であり、 $C_i$ は酸化物の単位面積あたりのキャパシタンスであり、 $V_G$ はゲート電圧であり、 $V_0$ は、推定しきい値電圧(これは、 $V_G$ に対する $I_{DS}^{1/2}$ のプロットにより計算することができる。)である。

【0027】基板温度25°Cで蒸着されたNTCDAベースのTFTに対して、 $1 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の電界効果移動度が得られた。TFTを大気の湿気にさらすとより低い移動度が観測され、電流はチャ

ネル長とは逆の関係で大きさが変わった。基板温度25°Cで蒸着されたNTCDAのTFTでは、 $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ のオーダーの移動度を観測した。異なる基板温度における移動度の相違は、より高温における形態の変化が原因の1つと考えられる。代わりに、TFTにおける誘電体と半導体の間の境界面の結合が基板温度が高いと強くなること、微量の不純物が高温において選択的に半導体から溶け出したことが原因として考えられる。X線光電子スペクトロスコピーは、前に吸着していた不純物の基板からの脱離は起こらなかったことを示した。

【0028】NTCDIのTFT

基板温度55°Cで蒸着されたNTCDIのTFTの電気的特性は、NTCDAと同様なふるまい、即ち、低いドレイン-ソース電圧における線形領域及び高いドレイン-ソース電圧における飽和領域の存在を示した。電子移動度はこれらのデバイスに対して、 $2 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ のオーダーであった。これはNTCDAで観測した移動度よりも1桁分低い大きさである。

【0029】TCNNQDのTFT

基板温度25°Cで蒸着されたTCNNQDのTFTに対して、移動度を測定した。移動度 $9 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ が得られた。これらの移動度は、意図的にドーブしたテトラシアノキノジメタン(TCNQ: tetracyanoquinodimethane)によって得られるものよりも高く、NTCDAのものに匹敵する。TCNNQDをベースにするTFTは、高いオフ電流を示したが、測定した移動度に貢献できる偶発的なドーパントの存在の可能性を示した。室温における個体ヨウ素から生成された気体ヨウ素へとデバイスを2~3秒さらした後、図4に反映されているように移動度を少ししか減らさずにオン/オフ比は1.5~2から5~18へと増加した。

【0030】相補形回路

以下の相補形回路は本質的に、図2に示したように構成した。個々のTFTのチャネル幅は、250  $\mu$ mであり、長さは4~100  $\mu$ mの範囲であった。nチャネル及びpチャネルTFTは別々のチップ上に設け、電気的に接続した。両方のデバイスを有する相補形回路を単一のチップ上に設けたり、nチャネル及びpチャネル機能を単一のヘテロ構造デバイスにおいて組み合わせることは可能である。pチャネルTFTにおける典型的な移動度は、 $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ よりも大きい。

【0031】図5には、ペンタセンpチャネルTFTが負荷でNTCDAのnチャネルTFTが駆動素子である相補形インバータ回路の特性を示す。pチャネル及びnチャネルTFTのチャネル長はそれぞれ、24  $\mu$ m及び4  $\mu$ mであった。供給電圧は10Vであって、入力電圧 $V_{in}$ が小さい値の者に対する出力電圧の値( $V_{out}$ )はほぼ、

$$V_{supply} [R_{off}(n) / \{R_{on}(p) + R_{off}(n)\}]$$



であった。ここで、 $\{ \}$ の中に示した $R_{on}$ 及び $R_{off}$ は、TFTのオン抵抗及びオフ抵抗である。この条件の下で、pチャネル負荷はオンでnチャネルスイッチトランジスタはオフであった。入力電圧が増加するとnチャネルTFTは段階的にオンへと変わり、pチャネルデバイスは段階的にオフへと変わった。最終的に、大きな $V_{in}$ において、 $V_{out}$ は、 $[R_{on}(n) / \{R_{on}(p) + R_{off}(n)\}]$ となった。これらの等式は、TFTのオン及びオフ抵抗の低いことの重要性を示唆する。

【0032】図6には、NTCDAのnチャネルTFT負荷を有する相補形回路及び銅フタロシアニンpチャネルTFT駆動素子の特性を示す。両方のTFTのチャネル長は、 $4\mu m$ で供給電圧は、 $-10V$ であった。

【0033】

【発明の効果】以上述べたように、本発明のデバイスは、ゲート、ソース、ドレイン、及びn形有機半導体化合物からなる薄膜トランジスタを有し、このn形有機半導体化合物は、炭素環と複素環から選択される非飽和環の単一のリニアアレーを有し、真空エネルギーレベルを基準として、約 $3.5 \sim 4.6 eV$ の最低非占有分子軌道エネルギーレベルを有する。この化合物は、 $2 \times 10^{-4} cm^2 V^{-1} s^{-1}$ 以上の電界効果電子移動度を示す。このデバイスは、pチャネル有機TFTを有することができる。n形有機半導体化合物は、NTCDA、NTCDI、TCNNQDから選択される。このようにして、蒸気のような実験結果も得ることができ、TFTに用いるnチャネル有機半導体材料の特性（特に、移動度）を改善できた。

【図面の簡単な説明】

【図1】典型的なTFTの構成の断面図である。

【図2】負荷及び駆動を示す相補形回路のインバータの構成の回路図である。

【図3】NTCDAにより製造されたTFTの特性を示すグラフ図である。

【図4】気体ヨウ素での処理の前後のTCNNQDにより製造されたTFTの特性を示すグラフ図である。

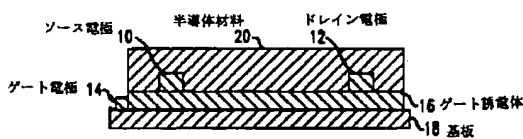
【図5】負荷としてペンタセン(pentacene) (pチャネル) TFT、駆動素子としてNTCDA (nチャネル) を有する相補形回路の特性を示すグラフ図である。

【図6】負荷としてNTCDA (nチャネル) TFT、駆動素子として銅フタロシアニン(phthalocyanine) (pチャネル) TFTを有する相補形回路の特性を示すグラフ図である。

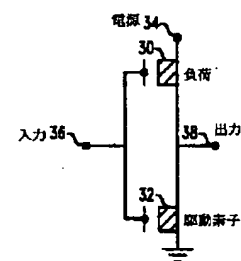
【符号の説明】

- 10 ソース電極
- 12 ドレイン電極
- 14 ゲート電極
- 16 ゲート誘電体
- 18 基板
- 20 半導体材料
- 30 負荷
- 32 駆動素子
- 34 電源
- 36 入力
- 38 出力

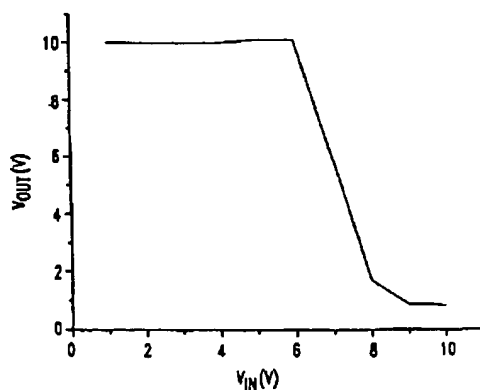
【図1】



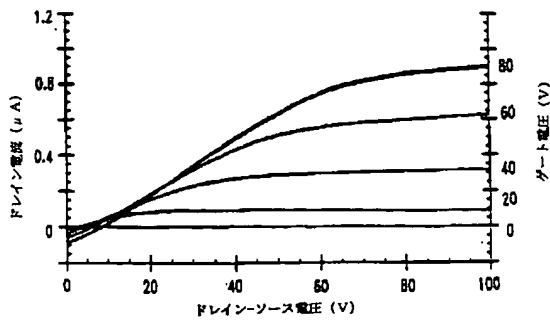
【図2】



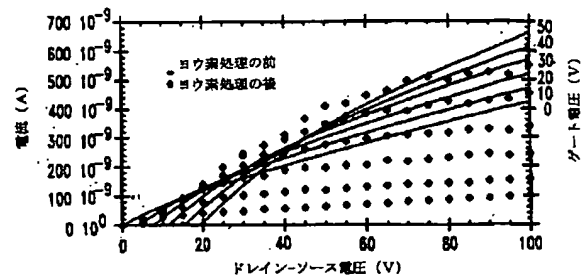
【図5】



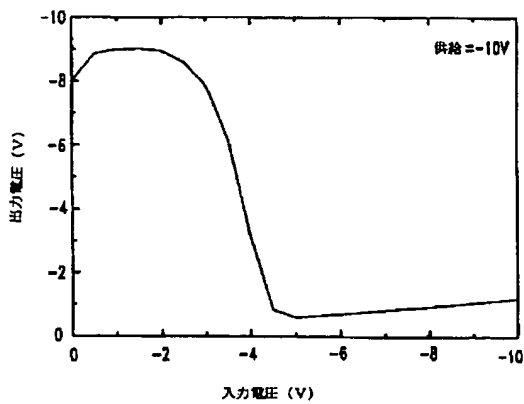
【図3】



【図4】



【図6】



フロントページの続き

(71)出願人 596077259  
600 Mountain Avenue,  
Murray Hill, New Je  
rsey 07974-0636 U. S. A.

(72)発明者 ハワード エダン カッツ  
アメリカ合衆国、07901 ニュージャージ  
ー、サミット、バトラー パークウェイ  
135

(72)発明者 ジョイス ジー・ラクインダナム  
アメリカ合衆国、07974 ニュージャージ  
ー、マレーヒル、エザン ドライブ 61、  
アパートメント 1エー